

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06332242  
PUBLICATION DATE : 02-12-94

APPLICATION DATE : 20-05-93  
APPLICATION NUMBER : 05118222

APPLICANT : MINOLTA CAMERA CO LTD;

INVENTOR : MACHIDA JUNJI;

INT.CL. : G03G 9/087

TITLE : HEAT-FIXING TONER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a toner excellent in fixing property and resistance to offset and PVC by incorporating a curing agent consisting of a specified polyisocyanate derivative and an active hydrogen donor.

CONSTITUTION: A curing agent consisting of a polyisocyanate derivative, in which at least resin, colorant and isocyanate group are protected by a blocking agent, and an active hydrogen donor is incorporated. The curing compd. to be used is a polyisocyanate derivative with the isocyanate group of a polyisocyanate protected by a blocking agent. Namely, the isocyanate group of a polyisocyanate is protected by a blocking agent to be liberated at a definite temp. and added to be toner, and the isocyanate group liberated by the heat in fixing to form a polymer with an active hydrogen donor. Lactams, phenols, amides, sodium bisulfite, aromatic secondary amines, hydrocyanic acid, etc., are exemplified as the blocking agent for protecting an isocyanate group.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO



# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 07281476  
PUBLICATION DATE : 27-10-95

APPLICATION DATE : 04-04-94  
APPLICATION NUMBER : 06087233

APPLICANT : TOMOEGAWA PAPER CO LTD;

INVENTOR : NAKAYAMA KOJI;

INT.CL. : G03G 9/08 G03G 9/087

TITLE : ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain an electrophotographic toner maintaining a sufficient anti-offsetting temp. region, fixable at a low temp. and excellent in fixing strength by incorporating a bonding resin having hydroxyl groups, a colorant and an oxime blocked isocyanate.

CONSTITUTION: At least a binding resin having hydroxyl groups, a colorant and an isocyanate blocked with an oxime blocking agent are incorporated. This oxime blocked isocyanate is added at the time of mixing starting materials when a toner is produced. The isocyanate used is, e.g. 2,4-tolylene diisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate or hexamethylene diisocyanate. The oxime blocking agent is, e.g. formaldehyde oxime or scylloquehexanone oxime.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO



# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61120171  
PUBLICATION DATE : 07-06-86

APPLICATION DATE : 16-11-84  
APPLICATION NUMBER : 59240410

APPLICANT : DAINIPPON INK & CHEM INC;

INVENTOR : ITO TETSUSHI;

INT.CL. : G03G 9/12 // G03G 11/00 G03G 13/26

TITLE : ELECTROPHOTOGRAPHIC LIQUID DEVELOPER

ABSTRACT : PURPOSE: To enhance fixability and abrasion resistance of a liquid developer and storage stability for a long term by incorporating a gelled isocyanate compd. and a resin having an activated H in a fixing agent.

CONSTITUTION: Particles contg. the fixing agent are dispersed into an insulating liquid carrier, such as an aliphatic hydrocarbon solvent. As the fixing agent, the isocyanate compd., such as ethylene-diisocyanate gelled with tribenzylidene sorbitol., and a resin having activated hydrogen reactive with the isocyanate group, such as (meth)acrylate resin or epoxy resin, are added to said solvent. Since the isocynate is gelled with tribenzylidene sorbitol, and contained in the liquid developer, it can be used for a long time and it has superior storage stability for a long term.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-332242

(43)公開日 平成6年(1994)12月2日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

G 03 G 9/087

識別記号

序内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/ 08

3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全7頁)

(21)出願番号 特願平5-118222

(22)出願日 平成5年(1993)5月20日

(71)出願人 000006079

ミノルタ株式会社

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル

(72)発明者 宮本 英聰

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 高間 正彰

大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号

大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(74)代理人 弁理士 青山 茂 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 加熱定着性トナー

(57)【要約】

【目的】 定着性に優れ、耐オフセット性、耐塩化ビニール性に優れたトナーを提供する。

【構成】 少なくとも樹脂、着色剤、イソシアネート基がブロック剤によって保護されている多価イソシアネートおよび活性水素供与体を含有する加熱定着性トナー。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂、着色剤、イソシアネート基がブロック剤によって保護されている多価イソシアネート誘導体および活性水素供与体からなる硬化剤を含有する加熱定着性トナー。

【請求項2】 ブロック剤がε-カプロラクタムである請求項1記載の加熱定着性トナー。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子写真等の現像に用いるトナーに関する。さらに詳しくは本発明は熱と圧力をかけることによって定着される加熱定着性トナーに関する。

## 【0002】

【従来の技術および問題点】 定着は、電子写真等の映像を複写紙上に現像するプロセスにおいて、複写紙上に転写された不安定なトナー像を安定な永久像とするべく、トナー同士、およびトナーと複写紙を強く結び付けて固着させる工程である。定着の手段としては、熱と圧力、圧力、光等が挙げられる。電子写真複写の分野においては、熱効率がよく、高速化が可能である等の理由から、ヒートロールを用いた熱と圧力による定着法が主流となっている。

【0003】 热と圧力による定着方法において、未定着画像はヒートローラー間を通過し、加熱、加圧される。この過程でトナーが溶融し、紙の繊維内へ入り込み、固着する。このとき、トナーが溶けすぎると定着時に画像がつぶれ、細かい線等を再現することが困難である。また、定着性が悪いとオフセット等の原因となる。また、複写画像を保存するためには、定着強度が強く、耐塩化ビニール性に優れているものが望まれる。

【0004】 トナーの定着性を上げるため、主に結着樹脂の選択に関して様々な試みがなされているが、トナーの定着性、画像の鮮明さ、あるいはトナーの貯蔵性の向上のために樹脂に対して要求される特性は必ずしも一致せず、全ての要求を満たすものは得られていない。また、樹脂の選択以外にトナーへ添加剤を含有させるという観点からは、例えば硬化剤と硬化性化合物を別個のカプセル内へ封入したものをトナーへ添加し、加圧時にこのカプセルをつぶして硬化剤と硬化性化合物とを反応させて重合させる方法が特開昭58-95353に開示されている。これはイソシアネート等の硬化性化合物を封入したカプセルA、活性水素供与体等の硬化剤を封入したカプセルBとを現像剤に混合し、定着時において圧力によって両カプセルをつぶして硬化反応を起こせる方法であり、圧力によって定着されるトナーに関するものである。

## 【0.005】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は上記事情に鑑み、定着性に優れ、耐オフセット性、耐塩化ビニール性

に優れたトナーを提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、少なくとも樹脂、着色剤、イソシアネート基がブロック剤によって保護されている多価イソシアネート誘導体および活性水素供与体からなる硬化剤を含有する加熱定着性トナーに関する。

【0007】 本発明に用いる硬化性化合物は、多価イソシアネートのイソシアネート基をブロック剤で保護した多価イソシアネート誘導体である。多価イソシアネートとしては、ジイソシアネート：m-フェニレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタリン-1,4-ジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、キシリレン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブチレン-1,2-ジイソシアネート、エチリジンジイソシアネート、シクロヘキシン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシン-1,4-ジイソシアネート、トルイレンジイソシアネートまたはトリフェニルメタンジイソシアネート等、トリイソシアネート：4,4',4''-トリフェニルメタントリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等、テトライソシアネート：4,4'-ジメチルフェニルメタン-2,2',5,5'-テライソシアネート等、ポリイソシアネートプレポリマー：ヘキサメチレンジイソシアネートのヘキサントリオール付加物、2,4-トリレンジイソシアネートのカゴール付加物、トリレンジイソシアネートのヘキサントリオール付加物、トリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物およびキシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加物等が好適に用いられる。

【0008】 イソシアネート基は非常に反応性に富む官能基であり、-NH<sub>2</sub>、-OH等の活性水素が存在すると即座に反応するが、ブロック剤で保護しておけば反応しない。本発明は多価イソシアネートのイソシアネート基を、ある一定温度ではずれるブロック剤で保護してトナーに添加し、定着時の加熱によりイソシアネート基を遊離させて、活性水素供与体との重合体を生成させるものである。

【0009】 イソシアネート基を保護するブロック剤としては、ラクタム類、フェノール類、アミド類、酸性亜硫酸ソーダ、芳香族2級アミン類、3級アルコール類、複素環化合物類、青酸、亜流酸塩等が挙げられる。具体的には、ラクタム類：β-プロピオラクタム、γ-ブチ

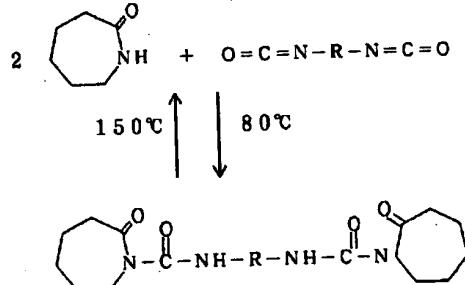
3

ロラクタム(2-ビロリドン)、 $\delta$ -バレロラクタム(ビペリドン)、 $\epsilon$ -カプロラクタム、ヘプトラクタム、 $\alpha$ -ビリドン等、およびこれらの誘導体もしくは置換体、フェノール類：フェノール、ナフトール、ヒドロキシアントラセン、レゾルシン、ヒドロキノン、カテコール、 $p$ -ヒドロキシ安息香酸、 $o$ 、 $m$ 、 $p$ -クレゾール、 $o$ 、 $m$ 、 $p$ -クロロフェノール、 $o$ 、 $m$ 、 $p$ -アミノフェノール、 $o$ 、 $m$ 、 $p$ -ニトロフェノール、サリチル酸、オイゲノール、イソオイゲノール、アнетール、パニリン、チモール、サフロール、4- $n$ -ヘキシリレゾルソール、2、4-ジクロロフェノキシ酢酸等、およびこれらの誘導体もしくは置換体、アミドまたはイミド類：ベンズアミド、ブチルアミド、N-エチルアセトアニリド、ベンズアニリド、アセト- $p$ -トルイジド、フタルイミド等、およびこれらの誘導体もしくは置換体、酸性亜硫酸塩ソーダ、硫酸水素ナトリウム、芳香族2級アミン：N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、ジベンジルアミン、ジフェニルアミン、1,2-ジヒドロキノリン、インドール等、およびこれらの誘導体もしくは置換体、3級アルコール：*tert*-ブチルアルコールおよび誘導体若しくは置換体、青酸、亜硫酸塩類：亜硫酸ナトリウム、亜硫酸鉛、亜硫酸バリウム、亜硫酸ニッケル、亜硫酸銅等およびこれらの誘導体もしくは置換体、複素環化合物類：ピロール、カルバゾール、ピラゾール、イミダゾール、プリン等、およびこれらの誘導体もしくは置換体、等が挙げられる。

【0010】上記のうちブロック剤として $\epsilon$ -カプロラクタムを用いる場合について説明する。イソシアネートとブロック剤とは以下の式に示すように、80°C付近で反応し、硬化性化合物を生成する。この硬化性化合物は150°C付近に加熱するとブロック剤がはずれてイソシアネート基が遊離する。

【0011】

【化1】



【0012】遊離イソシアネート基は活性水素と即座に反応して重合体を形成する。 $\epsilon$ -カプロラクタムで保護した多価イソシアネートをトナーに含有させておけば、紙に転写されたトナーが加熱により溶融して紙の繊維に入り込むのと同時にイソシアネートが遊離され、活性水

素供与体と重合反応し、紙の繊維を巻き込むようにして重合体が生成するため、非常に強い定着強度が得られる。

【0013】本発明に用いる多価イソシアネート誘導体は、イソシアネート基のすべてがブロック剤により保護されているものが好ましいが、1分子に1個の遊離イソシアネート基を有していてもよい。1分子に2個以上の遊離イソシアネート基を有するものは製造過程で活性水素と重合反応してしまうため、本発明のトナーには用いられない。

【0014】本発明の活性水素供与体(硬化剤)としては、樹脂の定着温度で揮発または昇華しない、複数個の活性水素を含有する化合物が好ましく、具体的にはポリアミン：エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペントメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、 $p$ -フェニレンジアミン、 $m$ -フェニレンジアミン、2-ヒドロキシトリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、テトラエチレンベンタミンおよびエポキシ化合物のアミン付加物等、ビペラジン：ビペラジン、2-エチルビペラジンおよび2,5-ジメチルビペラジン等、ポリオールおよびポリチオール：エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン、1,4-ブタンジオール、カテコール、レゾルソール、ハイドロキノン、1,2-ジヒドロキシ-4-メチルベンゼン、1,3-ジヒドロキシ-5-メチルベンゼン、3,4-ジヒドロキシ-1-メチルベンゼン、2,4-ジヒドロキシ-1-エチルベンゼン、1,3-ナフタリンジオール、1,5-ナフタリンジオール、2,3-ナフタリンジオール、2,7-ナフタリンジオールおよびポリチオール等である。

【0015】本発明のトナー中、イソシアネート基がブロック剤によって保護されている多価イソシアネート誘導体は結着樹脂100重量部に対して0.2~5重量部、好ましくは0.5~1.0重量部含有する。硬化性化合物である多価イソシアネート誘導体の含有量が0.2重量部より少ないと本発明の効果が得られず、また多価イソシアネート誘導体の含有量が5重量部より多いと逆に定着性が悪化して好ましくない。

【0016】また、硬化剤である活性水素供与体は多価イソシアネート誘導体当量の1~1.1倍含有する。活性水素供与体が多価イソシアネート誘導体の当量よりも少ないと多価イソシアネートが完全に反応せず定着性が悪くなり、また当量の1.1倍より多いと定着トナー像の耐環境性が悪くなり好ましくない。本発明のトナーは、150°C付近で樹脂が溶融すると同時にイソシアネートからブロック剤がはずれ、活性水素供与体と重合反応する。このため、従来はオフセットの発生やトナーの溶け過ぎによる画像のつぶれのため、用いることのでき

なかつた、比較的低分子量の樹脂も結着樹脂として用い  
ることができ、より細密な画像を得ることができる。

【0017】本発明のトナーに含有される樹脂は、軟化  
点が70～150℃、ガラス転移点が55～100℃程度  
であれば、通常のトナーに結着樹脂として汎用されて  
いるものが好適に用いられる。例えば、スチレン系樹  
脂、(メタ)アクリル系樹脂、オレフィン系樹脂、ポリエ  
ステル系樹脂、アミド系樹脂、カーボネート樹脂、ポリ  
エーテル、ポリスルファンなどのような熱可塑性樹脂、  
あるいはエボキシ樹脂、尿素樹脂、ウレタン樹脂などの  
ような熱硬化性樹脂のオリゴマーないしプレポリマー並  
びにこれらの共重合体およびポリマープレンドなどが挙  
げられる。例えば熱可塑性樹脂におけるように完全なポ  
リマーの状態にあるもののみならず、熱硬化性樹脂にお  
けるようにオリゴマーないしはプレポリマーの状態のも  
のも含むものであり、さらにポリマーに一部プレポリマ  
ー、架橋剤などを含んだものなども含まれる。特に好ま  
しい樹脂はスチレン系樹脂、(メタ)アクリル系樹脂、  
ポリエステル系樹脂である。

【0018】結着樹脂の分子量としては、数平均分子量  
(Mn)と、重量平均分子量(Mw)と、Z平均分子量(Mz)  
との関係が、 $1000 \leq Mn \leq 1500$ 、 $40 \leq Mw/Mn \leq 70$ 、 $200 \leq Mz/Mn \leq 500$ を満たし、数  
平均分子量(Mn)としては、さらに $2000 \leq Mn \leq 7$   
 $000$ であるものを使用することが望ましい。

【0019】本発明のトナーはオイルレス定着用トナー  
として用いることもできる。この場合には、ガラス転移  
点が55～80℃、軟化点が80～150℃であってさ  
らに5～20重量%のゲル成分が含有されているよう  
な樹脂を結着樹脂とするのが望ましい。

【0020】本発明のトナー——態様として、結着樹脂が  
活性水素を有する樹脂である場合には、他に活性水素供  
与体を添加しなくとも、定着の際の加熱により保護のは  
ずれた多価イソシアネートにより溶融した樹脂自体が架  
橋され、紙の纖維を巻き込むようにして重合体が生成す  
るため本発明の効果が得られる。また、このとき多価イ  
ソシアネートのひとつイソシアネート基を樹脂の活性  
水素と反応させておき、残りのイソシアネート基をブ  
ロック剤で保護したハーフブロックを用いてもよい。

【0021】本発明のトナー中に含有される着色剤とし  
ては、特に限定されるものではなく、公知の有機ないし  
無機の各種、各色の顔料、染料が使用可能である。通  
常、上記結着樹脂100重量部に対して、1～20重量  
部、より好ましくは2～10重量部を使用することが望ま  
しい。すなわち、20重量部より多いとトナーの定着性  
が低下し、一方、1重量部より少ないと所望の画像濃度  
が得られない場合があるためである。

【0022】本発明のトナーは、上記多価イソシアネー  
ト誘導体、活性水素供与体、結着樹脂、着色剤およびそ  
の他の添加剤からなる粒子を湿式中にて造粒する。結着

5  
樹脂、着色剤その他添加物等を溶融混練し、この混練物  
を粉碎、分級することにより行う粉碎法は、製造工程が  
高温となるためイソシアネート基からブロック剤がはず  
れ、遊離イソシアネートが活性水素供与体と反応してし  
まうため、本発明のトナー製法には不適当である。

【0023】湿式中におけるトナー粒子の造粒法として  
は、イソシアネート基からブロック剤が遊離しない程度  
の温度範囲であれば公知の湿式造粒法のいずれを用いる  
ことでもできる。懸濁重合法や乳化重合法などの重合過程  
を含むものであっても、あるいは懸濁法などの溶融分散  
による造粒法であってもよい。

【0024】懸濁重合法による場合は、結着剤としての  
樹脂成分を形成し得る重合性モノマー、重合開始剤並び  
に着色剤およびその他の添加剤を成分とする重合組成物、  
多価イソシアネート誘導体および活性水素供与体を  
非溶媒系媒体中に懸濁し、重合することで造粒を行な  
う。

【0025】乳化重合法による場合は、一般的な乳化重  
合によっては、粒径分布は良好であるが極めて微小な粒  
子しか得られないために、シード重合法として知られる  
方法を用いることが好ましい。すなわち、重合性モノマー  
の一部と重合開始剤を水系媒体あるいは乳化剤を添加  
してなる水系媒体中に添加して攪拌乳化し、その後、重  
合性モノマー残部を徐々に滴下して微小な粒子を得、こ  
の粒子を種として本発明の多価イソシアネート誘導体、  
活性水素供与体、着色剤およびその他の添加剤を含む重  
合性モノマー液滴中で重合を行なうものである。

【0026】この他、重合過程を含む湿式造粒法として  
は、ソープフリー乳化重合法、マイクロカプセル法(界  
面重合法、in-situ重合法等)、非分散重合法などが  
知られている。

【0027】また、懸濁法による場合は、結着剤として  
の樹脂成分に着色剤および多価イソシアネート誘導体と  
活性水素供与体、その他の添加剤を配合して溶融し、こ  
れを非溶媒系媒体中に懸濁して造粒を行なう。

【0028】このようにして湿式中で造粒されるトナー  
粒子の平均粒径は、1～15μm、特に2～10μmで  
あることが望ましく、本発明のトナーはこのように液状  
媒体中においてトナー粒子(「トナー母材」という)を造粒  
した後に、得られたトナー粒子に対し、有機ないし無機  
微粒子を添加することが好ましい。

【0029】この場合の有機ないしは無機微粒子として  
は、例えば荷電制御剤、流動化剤、磁性粒子、オフセッ  
ト防止剤、クリーニング助剤などとして単独あるいは複  
数に機能するものがある。しかしながら、これらの添加  
剤をトナー粒子に配する場合、必ずしも全ての種類の添  
加剤を上記微粒子としてトナー粒子表面に付着存在させ  
る必要はなく、そのいくつかは結着樹脂および着色剤と  
共に配合してトナー粒子中に内在させることも可能であ  
り、さらに同種の添加剤をトナー粒子中に内在させると

7

共にトナー粒子表面に微粒子として付着存在させるといった態様も取り得る。

【0030】磁性トナーを調製する場合において添加される磁性体としては、マグネタイト、ヤーヘマタイト、あるいは各種フェライト等がある。

【0031】トナーの定着性向上のために用いられるオフセット防止剤として、具体的には、各種ワックス、特に低分子量ポリプロピレン、ポリエチレン、あるいは、酸化型のポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィン系ワックス、さらにはカルナバワックス等の天然ワックスが好適に用いられる。

【0032】流動化剤としては、シリカ、酸化アルミニウム、酸化チタン、フッ化マグネシウム等の各種金属酸化物が单独あるいは組合せて用いられる。

【0033】クリーニング助剤としては、流動化剤として上述した無機微粒子、ステアリン酸塩等の金属石鹼、フッ素系、シリコン系、ステレン-(メタ)アクリル系、\*

#### トナーの製造

##### 樹脂溶液 I

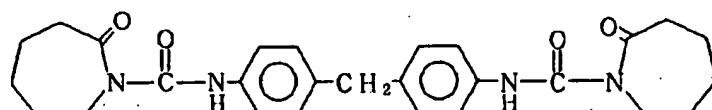
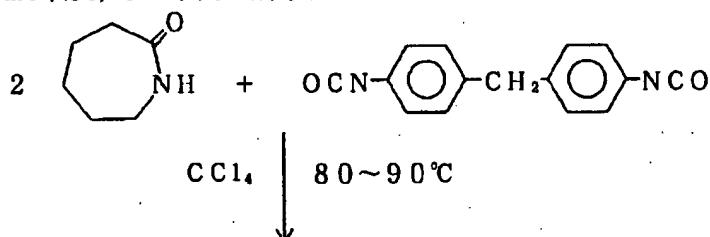
##### 成分

・低分子量ポリエステル樹脂 (Mw=15,000, Mn=6,000)	20	g
・塩化メチレン	80	g
・カーボンブラック (モーガルL、キャボット社製)	2	g
・ポンtron E-84 (オリエンタル化学工業社製)	0.8	g

【0037】低分子量ポリエステル樹脂を塩化メチレンに完全に溶解させた後、温式ビーズミル (アイガーモーターミル: アイガージャパン社製) を用いて着色剤としてカーボンブラック、荷電制御剤としてポンtron E-84を分散させ、樹脂溶液 Iを得た。

【0038】多価イソシアネート誘導体硬化性化合物 (化合物A)

四塩化炭素 300ml 中に 4, 4'-ジフェニルメタン※



【0040】反応終了後、溶媒を蒸発させ、反応粗生成物の結晶を得た。再結晶精製を2回行い、化合物(A) 1.5 gを得た (収率 79%)。

\*ベンゾグアニン、メラミン、エポキシ等の各種合成樹脂微粒子等が用いられる。

【0034】荷電制御剤としては、摩擦帶電により正または負の荷電を与えるものであれば、特に限定されず有機あるいは無機の各種のものが用いられ得る。

【0035】本発明のトナーの定着温度は使用する樹脂、あるいはブロック剤の種類により異なるが、温度が低すぎると定着時にイソシアネート基が遊離せず、トナーの定着性、保存性に劣り低温オフセットの原因となる。温度が高すぎると高温オフセットの原因となる。従って樹脂の軟化点以上からブロック剤が遊離してイソシアネート基が再生する温度より20℃程度上までの範囲で行うのがよい。トナーを定着するときの圧力は、特に限定的ではないが通常の複写機で用いられている範囲内である0.5~5.0 kg/cm<sup>2</sup>であればよい。

【0036】以下、本発明を実施例を用いて説明する。

※イソシアネート 1.0 g (0.04 mol) を溶解させ、さらにε-カプロラクタム 9 g (0.08 mol) を溶解させた。この溶液を攪拌しつつ室温から徐々に昇温させ、85℃にて2時間反応させた。反応式を以下に示す：

【0039】

【化2】

【0041】実施例1  
1.00 g の樹脂溶液 I に多価イソシアネート誘導体 (化合物A) 0.2 g、活性水素供与体 (硬化剤) であるヘ

9

キサメチレンジアミン0.05gを添加し、ビーズミルで分散して樹脂溶液IIを得た。100gの樹脂溶液IIを、メトローズ65SH-50(信越化学社製)2gとラウリル硫酸ナトリウム2gを水200mlに溶解した水性分散液中に、ホモミクサー(特殊機化工業社製)を用いて室温で10分間、毎分3800回転で乳化分散させ、o/wエマルジョンを得た。ホモミクサーを4枚羽根の攪拌羽根に替え、40~45℃に保ち3時間、毎分600回転で攪拌しながら塩化メチレンを留去し、トナーパーティクルの水性懸濁液を得た。

【0042】完全に塩化メチレンの除去された水性懸濁液を24時間静置し、デカンテーションによって上澄み液を除いた。ここへ上記水性分散液を200ml加え、攪拌して、デカンテーションをさらに2度繰り返すことにより洗浄すると共に2~3μm以下の微粒子を分離した。得られた固形分をメタノール/水(5/5)の洗浄液で洗浄、満過の操作を2回繰り返したのち、メタノール/水(5/5)液に再度分散させ、90℃、風量2.0m<sup>3</sup>/minで噴霧乾燥を行ってトナーを得た。得られたトナーは平均粒径6.0μmであった。

#### 【0043】実施例2~4

化合物A(多価イソシアネート誘導体)の添加量および硬化剤であるヘキサメチレンジアミンの添加量のみを変える以外は上記と同様にして、実施例1~4のトナーを調製した。

#### 【0044】比較例1

化合物Aおよび活性水素供与体を添加せず、樹脂溶液Iをそのまま乳化分散する以外は、実施例1と同様にしてトナーを調製した。

#### 【0045】比較例2

化合物Aの代わりに4,4'-ジフェニルメタンイソシアネート0.1g(ブロック剤でブロックしていない多価イソシアネート)を添加する以外は、実施例1と同様にしてトナーを調製した。本比較例においては、乳化分散工程で重合反応が生じ、分散することができず、トナーパーティクルを製造することができなかった。

【0046】上記実施例1~4、比較例1の各トナーに疎水性シリカR-974(日本エアロジル社製、体積平均粒径16μm)を0.2重量%添加し、ヘンシェルミキサー(三井三池化工機社製)を用いて毎分3000回転で1分間後処理を行った。

#### 【0047】キャリアの調製

成分	重量部
・ポリエステル樹脂	1.00

10

(軟化点123℃、ガラス転移温度65℃AV23.0 HV40)

・Fe-Zn系フェライト微粒子 (TDK社製、MFP-2)	500
・カーボンブラック (三義化成工業社製、MA#8)	2

【0048】上記材料をヘンシェルミキサーにより十分混合、粉碎し、次いでシリング部180℃シリングダヘッド部170℃に設定した押し出し混練機(PCM-30、池貝鉄鋼社製)を用いて溶融、混練した。混練物を放置冷却後、フェザーミル(FP-3A、富士産業社製)を用いて微粉碎し、分级機を用いて分级し、平均粒径6.0μmのキャリアを得た。

【0049】上記後処理を施したトナーとキャリアを、トナー/キャリアが5/95となるように混合してそれぞれ2成分現像剤を得た。この現像剤を用いて以下の試験を行い、定着性、保存性、耐オフセット性を調べた。

#### 【0050】定着性試験1

コピー機(EP5400、ミノルタカメラ社製)にてコピーした30mm×30mmのソリッド像の中心を2つ折りにし、これを接触幅4mmで接触している2本のローラーの間へ挟んだ。このローラーに6kgの荷重をかけて逆回転させ、画像の欠陥を観察した。定着性試験前後の画像濃度を測定し、定着性試験後の画像濃度が試験前の画像濃度の70%以上を示す画像が得られた定着温度を表1に示した。

#### 【0051】定着性試験2

上記と同じソリッド像上を、堅牢度試験器(DAIEI KAGAKU SEIKI社製、NR-100型 Rubbing Tester)に荷重1kgをかけたものを20往復させて像の欠陥を観察した。上記と同様に定着性試験前後の画像濃度を測定し、定着性試験後の画像濃度が試験前の70%以上を示す画像が得られたときの定着温度を表1に示した。

#### 【0052】貯蔵性試験

50℃、湿度50%に17時間放置後、4.2μmメッシュでふるった時のふるい残分を測定した。表中○印はふるい残分が5%以下となった場合を示す。

#### 【0053】低温オフセットおよび高温オフセット

上記ソリッド像をコピーする際に、定着ローラにトナーの汚れが付着する時の温度を測定した。結果を表1に示した。

#### 【0054】

【表1】

(7)

特開平6-332242

11

12

実施例 /比較例	化合物 (A) g	アミン g	定着性 試験 1	定着性 試験 2	貯蔵安定 性試験	低温オフセット 温度(℃)	高温オフセット 温度(℃)
実施例1	0.2	0.05	150	150	○	140	>250
実施例2	0.8	0.2	150	150	○	140	>250
実施例3	2.0	0.5	150	150	○	140	>250
実施例4	5.0	1.25	180	180	○	140	>250
比較例1	0.0	0.0	165	170	○	150	>200

## 【0055】

【発明の効果】本発明のトナーは、良好な定着性および貯蔵性を有する。また、耐高温オフセット性にも優れている。また、低分子量の樹脂を接着樹脂として用いるこ

とができ、定着時に樹脂の溶融と同時に硬化性化合物と硬化剤の重合反応が起こるため、細線であっても再現性の良い画像を得ると同時に優れた低温定着性を達成することができる。

## フロントページの続き

(72)発明者 永井 裕樹  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

(72)発明者 町田 純二  
大阪府大阪市中央区安土町二丁目3番13号  
大阪国際ビル ミノルタカメラ株式会社内

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**